

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-84499

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 2 F 3/28  
11/04

識別記号 庁内整理番号

B 7158-4D  
A 7824-4D

F I

技術表示箇所

(21)出願番号

特願平3-249383

(22)出願日

平成3年(1991)9月27日

(71)出願人 000192682

神崎製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目9番8号

(71)出願人 000000402

荏原インフィルコ株式会社

東京都港区港南1丁目6番27号

(72)発明者 谷口 至

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎  
製紙株式会社神崎工場内

(72)発明者 米山 豊

東京都港区港南1丁目6番27号 莳原イン  
フィルコ株式会社内

(74)代理人 弁理士 連見 勝

(54)【発明の名称】 クラフトパルプ排水のメタン発酵処理法

(57)【要約】

【目的】クラフトパルプ工場より排出される有機性排水を、上向流嫌気性汚泥床法で処理するにつけ、反応系内の系のpH低下、及びこれに伴うメタン発酵の処理効率が低下し、所望の高有機負荷処理の継続が出来なくなるという難点があるのを改良し、高負荷処理が可能であるメタン発酵処理法を提供することを目的とする。

【構成】クラフトパルプ排水を、上向流嫌気性汚泥床法で処理する方法においてパルプ蒸解工程のメタノール含有排水中のイオウ分を除去した後、該排水と、高分子炭水化物を含有するマシン系排水とを混合し、これをメタン発酵リアクターに供給すると共にリアクター内のpHを6~8に調節することを特徴とするクラフトパルプ排水のメタン発酵処理法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クラフトパルプ排水を、上向流嫌気性汚泥床法で中温メタン発酵処理する方法において、パルプ蒸解工程のメタノール含有排水中のイオウ分を除去した後、該排水と、高分子炭水化物を含有する排水とを混合し、これをメタン発酵リアクターに供給すると共にリアクター内のpHを6~8に調節することを特徴とするクラフトパルプ排水のメタン発酵処理法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、クラフトパルプ工場より排出される有機性排水を、上向流嫌気性汚泥床法(Up flow Anaerobic Sludge Blanket Process, 以降「UASB」と記す)で処理する排水処理方法の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術と問題点】クラフトパルプ工場より排出されるパルプ蒸解工程の排水には、多量のメタノール及びイオウ化合物が含まれ、好気性活性汚泥処理に供されている。そして、高分子炭水化物を含有するマシン系排水も、好気性活性汚泥処理あるいは凝集沈澱処理に供されている。

【0003】この好気性活性汚泥処理に対する別の処理法として、いわゆる嫌気性生物処理法が提案されている。この処理法は、好気性活性汚泥処理法に比して高い有機物負荷処理ができるこ、酸素不要であることのメリットがある他に、副生成物(余剰汚泥)発生率が低く、且つ最終生成物であるメタンガスを燃料として有効利用できるなどの優位性があるにもかかわらず、処理時間が長く、負荷変動に弱いといった面が欠点となり、普及が遅れているのが現状である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、クラフトパルプ工場より排出される有機性排水の処理について、活性汚泥処理に比して高い有機物負荷処理が可能である上向流嫌気性汚泥床法を採用するに付けて、中温嫌気性生物処理法における問題、即ち反応系内のpH低下、及びこれに伴うメタン発酵の処理効率が低下し、所望の高有機物負荷処理の継続が出来なくなるという難点を改良し、高負荷処理が可能であるメタン発酵処理法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、クラフトパルプ排水を上向流嫌気性汚泥床法で中温メタン発酵処理する方法において、パルプ蒸解工程のメタノール含有排水中のイオウ分を除去した後、該排水と、高分子炭水化物を含有する排水とを混合し、メタン発酵リアクターに供給すると共に、リアクター内のpHを6~8に調節することを特徴とするクラフトパルプ排水のメタン発酵処理法である。

## 【0006】

【作用】嫌気性生物処理法の改良法として上向流嫌気性汚泥床法(UASB)が開発されている。UASB法は、原排水を発酵槽の下部より上向流として流入させ、菌の付着担体を用いることなく、汚泥(菌)をフロツク化若しくは粒状化せしめることにより、汚泥床(スラッジベット)を形成させ、発酵槽で、高濃度に菌が増殖、確保でき、より高容積負荷を許容しうる嫌気性微生物処理技術である。この場合の汚泥を構成するメタン菌は、

10 メタノスリクス属が主となる。

【0007】UASB法でパルプ蒸解工程のメタノール含有排水を処理する場合、排水中の主成分であるメタノールをメタン菌(メタノサルシナ属、メタノコツカス属)によりメタンと炭酸ガスに分解する。分解処理の方法としては、該排水を高温度下で処理する高温嫌気性処理法と、中温度下で処理する中温嫌気性処理法がある。この内、高温嫌気性処理法はメタノサルシナ属のメタン菌が優先種となって高い有機物負荷処理ができるから好ましい方法であるが、パルプ生産工程によっては該排水を例えれば約35°C前後の中温度下で排出せざるを得ない場合がある。従って、このような排水を中温嫌気性処理法によって該排水をメタン発酵処理すると、上記反応系内のpH低下が生じ、メタン発酵の処理効率が低下し、所望の高有機物負荷処理の継続が出来なくなり、好気性活性汚泥処理に比しての特質、優位性を損なわれることになる。

【0008】本発明は、クラフトパルプ蒸解工程のメタノール含有排水中のイオウ成分を除去した後、該排水と高分子炭水化物を含有する排水とを混合し、pH調整を行った後に、UASB法で中温メタン発酵処理を行うものである。pH調整剤としては、パルプ製造工程で発生するNaOH(白液中の)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>等を用いることも可能である。

【0009】この場合、パルプ蒸解工程のメタノール含有排水には、メタノールの他に多量のイオウ化合物が含まれており、これが含有される排水を、そのまま高分子炭水化物を含有するマシン系排水とを混合して、メタン発酵処理を行うと、イオウ成分の存在がメタン発酵を阻害する原因となり、メタン菌の活性度が低下し処理効率の低下を来すこととなる。

【0010】従って、処理効率を高めるためにはメタン発酵処理前に予めパルプ蒸解工程のメタノール含有排水中からイオウ化合物を除去しておく必要があり、溶存硫化物濃度として100mg/l以下にするのがよい。

【0011】またクラフトパルプ蒸解工程から排出されるメタノール含有排水を上向流嫌気性汚泥床法で中温メタン発酵処理すると、酸生成反応が律速となり、リアクター内に低級脂肪酸が残存し、その結果リアクター内のpHが低下してメタン生成菌が失活し、メタン発酵処理効率が低下してしまう。これは、中温域においては種々

50

の嫌気性菌が増殖しやすい環境条件が整うため、メタノサルシナ属のメタン菌以外の酸生成菌等が増殖することに起因するものである。

【0012】したがって、酸生成反応が律速とならないようにリアクター内のグラニュール汚泥中のメタン菌、酸生成菌のバランスをとる必要がある。

【0013】そこでパルプ蒸解工程のメタノール含有排水中のイオン成分を除去した後、該排水と高分子炭水化物を含有する排水、例えばマシン系排水とを混合することで、このマシン系排水中のでんぶん質は、酸生成菌により、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸等の低級脂肪酸に変換されるため、UASBリアクター内には、メタノール及び低級脂肪酸が供給されることになる。

【0014】かくすることにより、メタノールを直接CH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>に分解できるメタノサルシナ属のメタン菌、でんぶん質を酢酸等の低級脂肪酸に変換する酸生成菌、酢酸をCH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>に分解するメタノスリクス属のメタン菌をバランスよく汚泥内に固定化できるようになるのである。

【0015】なお、前述の原水性状にしたのち、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等を用いて、最終的にリアクター内のpHを6.0～8.0、好ましくは6.5～7.5に調整することにより、更に前記の、各種メタン菌、酸生成菌のバランスを良くして、夫々の活性を発揮させることができ効率良く行われることになる。因みに、リアクター内のpHが6.0以下だと、メタン菌（メタノスリクス族、メタノサルシナ族）のメタン生成活性度が極端に低下する理由でよくない。また、8.0以上になると酸生成菌の酸生成活性度及びメタン菌のメタン生成活性度が極端に低下する理由でよくない。

【0016】パルプ蒸解工程のメタノール含有排水と、高分子炭水化物を含有するマシン系排水の混合比率は、CODcr重量で9：1～1：9とし、好ましくは、3：1～1：3が良い。

【0017】本発明のように、マシン系廃水を混合し、さらにpH調整を行うことで、メタノサルシナ族のメタン菌、酸生成菌、メタノスリクス属のメタン菌のバランスのとれた汚泥を形成することで、高容積負荷（CODcr容量負荷としては10～20kg/m<sup>3</sup>・dで処理可能）で、安定したメタン発酵処理が可能となる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0019】（実験方法）図1に示す槽有効容量2lのUASBリアクター装置を用い、この装置に食品工場廃水を対象としたUASBリアクターより摂取したグラニュール汚泥（メタノスリクス属のメタン菌が優先種）を種汚泥とし、これを下記の各排水に混入し上向流嫌気性汚泥床法の中温嫌気性生物処理法によるメタン発酵処理実験を行った。（各排水のカッコ内のpH値は、リアクター内のpHを表す）

【0020】排水A：パルプ蒸解工程のイオウ化合物を含有するメタノール含有排水のみ。（高分子炭水化物を含有するマシン系排水は混合せず、リアクター内のpH調節も行っていない。pH値は5以下）

【0021】排水B：排水A中のイオウ化合物をストリッピング処理にて10mg/lとした後のパルプ蒸解工程のメタノール含有排水のみ。（高分子炭水化物を含有するマシン系排水は混合せず、リアクター内のpH調節も行っていない。pH値は5以下）

【0022】排水C：排水A中のイオウ化合物をストリッピング処理にて10mg/lとした後のパルプ蒸解工程のメタノール含有排水と高分子炭水化物を含有するマシン系排水との混合比が、CODcr比で9：1から成る排水で、更に、リアクター内のpH値を6.0～8.0に調節したもの。（本発明の内容をなすものである）

【0023】排水D：排水A中のイオウ化合物をストリッピング処理にて10mg/lとした後のパルプ蒸解工程のメタノール含有排水と高分子炭水化物を含有するマシン系排水との混合比が、CODcr比で1：1から成る排水で、更に、リアクター内のpH値を6.0～8.0に調節したもの。（本発明の内容をなすものである）

【0024】排水E：排水A中のイオウ化合物をストリッピング処理にて10mg/lとした後のパルプ蒸解工程のメタノール含有排水と高分子炭水化物を含有するマシン系排水とを混合比がCODcr比で1：1に混合した排水。（但し、リアクター内のpH調節は行っていない。pH値は5以下）上記の排水A～Eの性状を表1に示す。

40 【0025】

【表1】

	排水A	排水B	排水C	排水D	排水E	マシン系排水
p H (リアクター内pH)	9.0 —	9.0 5 以下	8.76	7.81	7.81 5 以下	6.0 —
SS (mg/l)	< 1	< 1	77	170	170	200
BOD (mg/l)	6720	5600	3740	1520	1520	800
CODMn (mg/l)	4200	3500	2460	1200	1200	800
CODcr (mg/l)	10920	9100	6200	2720	2720	1600
メタノール (mg/l)	5760	4800	2940	720	720	tr
グルコース 基準炭水化物	tr	tr	230	510	510	600
硫化水素	50	5	3	0.7	0.7	—
メチルメルカプタン	500	2	1	0.3	0.3	—
硫化メチル	80	tr	tr	tr	tr	—
二硫化メチル	7	tr	tr	tr	tr	—
総還元イオウ	637	7	4	1.0	1.0	—

注) tr : 検出せず

【0026】(実験結果) 排水Aは、原水通水後CODcr除去率は除々に低下し、20日目にはCODcr除去率が50%以下となり、原水の供給を停止した。排水Bは、CODcr容積負荷5Kg/m<sup>3</sup>・日以上になると、リアクター内に酢酸等の低級脂肪酸が生成し、リアクター内のpHが5まで低下し、メタン発酵処理が出来なくなった。排水Cは、原水通水40日経過後、CODcr容積負荷10Kg/m<sup>3</sup>・日でCODcr除去率は80~85%であった。排水Dは、原水通水40日経過後、CODcr容積負荷10Kg/m<sup>3</sup>・日でCODcr除去率は85~90%であった。排水Eは、排水B程ではないが、処理性能の低下が見られた。

#### 【0027】

【発明の効果】実施例に見られるように、イオウ化合物を除去した後のパルプ蒸解工程のメタノール含有排水と高分子炭水化物を含有するマシン系排水とを混合し、これをメタン発酵リアクターに供給すると共に、リアクター内のpHを6~8に調節した排水C、D(本発明の内容をなすもの)は、他の排水(A、B、E)に比して高負荷な中温UASB処理が可能であった。

#### 【0028】

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のクラフトパルプ排水のメタン発酵処理法を実施するためのUASBリアクター装置の概略側面図である。

【図2】前記の排水A~Eについて、中温メタン発酵処理の結果を示す。

図2-(1)…CODcr容積負荷(Kg/m<sup>3</sup>・日)を表わしたグラフである。

図2-(2)…CODcr除去率(%)を表わしたグラフである。

図2-(3)…処理水CODcr濃度(mg/l)を表わしたグラフである。

図2-(4)…リアクター内のpHを表わしたグラフである。  
(横軸は、各グラフに共通の経過日数を表わしている)

×…排水A

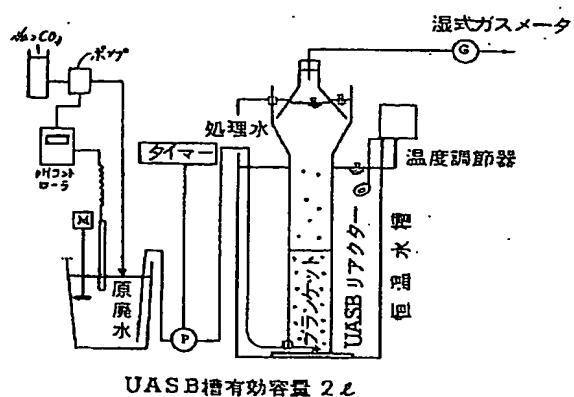
●…排水B

△…排水C

○…排水D

▲…排水E

【図1】



UASB槽有効容量 2.2

【図2】

